

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-334230

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/40  
5/26

B 4 1 M 5/26

F

Q

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平10-140924

(22) 出願日

平成10年(1998)5月22日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山本 充

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 中村 秀之

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 熱転写シート

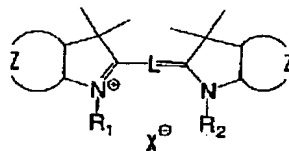
(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー印字部でもカブリがなく、かつ、高感度な転写画像を与える熱転写シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に、光熱変換物質とポリアイミド樹脂を含む光熱変換層、及び顔料と軟化点が40～150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体をそれぞれ30～70重量%含み、厚さが0.2～1.5ミクロンの範囲にある画像形成層を順次設けた熱転写シートであって、光熱変換物質が下記一般式(1)で表されるインドレニン系化合物を含有することを特徴とする。式中、Zは、ベンゼン環等を形成するための原子団を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、また、これらの少なくとも一つの基がLと連結して環を形成してもよい。Lは、3価の連結基を表し、X<sup>+</sup>は、陰イオンを表す。

【化1】

一般式(1)

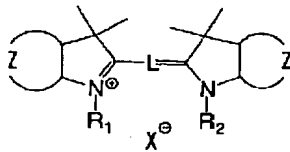


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、光熱変換物質とポリイミド樹脂を含む光熱変換層、及び顔料と軟化点が 40～150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体をそれぞれ 30～70 重量% 含み、厚さが 0.2～1.5 ミクロンの範囲にある画像形成層を順次設けた熱転写シートであって、光熱変換物質が下記一般式 (I) で表されるインドレニン系化合物を含有することを特徴とする熱転写シート。

## 【化 1】

## 一般式 (I)

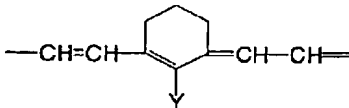


(式中、Z は、ベンゼン環、ナフタレン環又は複素芳香族環を形成するための原子団を表し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、また、これらの少なくとも一つの基が L と連結して環を形成してもよい。L は、3 価の連結基を表し、X<sup>-</sup> は、陰イオンを表す。)

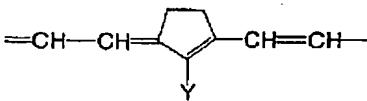
【請求項 2】 前記一般式 (I) 中の 3 価の連結基である L が、下記一般式 (L-1) 又は (L-2) で表されるインドレニン系化合物である請求項 1 に記載の熱転写シート。

## 【化 2】

## 一般式 (L-1)



## 一般式 (L-2)



(式中、Y は、水素原子又は 1 価の基を表す。)

【請求項 3】 前記光熱変換層と前記画像形成層との間に感熱剥離層を設けた請求項 1 又は 2 に記載の熱転写シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザ光を用いて高解像度の画像を形成する画像形成方法に利用される熱転写シートに関するものである。特に、本発明はデジタル画像信号からレーザ記録により、印刷分野における

カラープルーフ (DDCP: ダイレクト・デジタル・カラープルーフ)、あるいはマスク画像を作製するのに有用な画像形成方法に利用できる熱転写シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 グラフィックアート分野ではカラー原稿からリスフィルムを用いて作製された一組の色分解フィルムを使用して印刷版の焼付けが行なわれるが、一般に、本印刷 (実際の印刷作業) の前に色分解工程での誤りや色補正の必要性等をチェックするために、色分解フィルムからカラープルーフを作製している。カラープルーフには中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性等の性能が望まれている。また、実際の印刷物に近似したカラープルーフを得るために、カラープルーフに使用される材料としては、実際の印刷物に使用される材料、例えば基材としては印刷本紙を、色材としては顔料を用いることが好ましい。また、カラープルーフの作製方法としては現像液を用いない乾式の方法の要望が高い。

【0003】 乾式のカラープルーフ作製法として、最近の印刷前工程 (プリプレス分野) における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラープルーフを作製する記録システムが開発されている。このような電子化システムでは、特に高画質のカラープルーフを作製する必要があり、一般的には 150 線/インチ以上の網点画像を再現する必要がある。そして、デジタル信号から高画質のプルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザ光を記録ヘッドとして用いる必要がある。このため、レーザ光に対して高い記録感度を示し、かつ、高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す記録材料の開発が必要となる。

【0004】 レーザ光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料としては、支持体上に、レーザ光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び顔料が熱溶解性のワックス、バインダー等の成分中に分散された画像形成層をこの順に有する熱溶解転写シート (特開平 5-58045 号公報) が知られている。これらの記録材料を用いる画像形成方法では、光熱変換層のレーザ光照射領域で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が熔融し、転写シート上に積層配置された受像シート上に転写され、受像シート上に転写画像が形成される。

【0005】 また、特開平 6-219052 号公報には、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層 (0.03～0.3 μm) の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられ、該熱剥離層の介在により結合されている該画像形成層と光熱変換層との間の結合力が、レーザ光の照射により小さくなる熱転写シートを用いて、その熱転写シート上に積層配置した受像シート上に高精細画像を形成する画像形成方法が記載され

ている。この画像形成方法は所謂「アブレーション」を利用しており、具体的には、レーザ光の照射を受けた領域で熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が上に積層した受像シートに転写される現象を利用している。

【0006】これらの画像形成方法は受像シート材料として受像層（接着層）を付設した印刷紙を用いることができること、色の異なる画像を次々と受像シート上に転写することによって多色画像が容易に得られること等の利点を有し、特にアブレーションを利用する画像形成方法は高精細な画像が容易に得られるという利点を有し、カラープルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラープルーフ）、あるいは高精細なマスク画像を作製するのに有用である。

【0007】これらの画像形成方法に用いられる熱転写シートの各層は、重層塗布法を利用して形成されるため、各層の製膜が容易であることが望まれる。光熱変換物質（通常レーザ光を吸収することができる色素）とバインダーとからなる光熱変換層用のバインダーには光熱変換物質を分散させやすいこと、優れた耐熱性を有していること等が要求される。従来、光熱変換層のバインダーとしては、例えば、前記特開平 5 - 5 8 0 4 5 号公報や特開平 6 - 2 1 9 0 5 2 号公報に記載されているように、アクリル酸等のアクリル系モノマーの単独重合体又は共重合体、セルロースアセテート等のセルロース系ポリマー、ポリスチレン、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリアミド等の縮合系ポリマー、ブタジエン／スチレン共重合体のようなゴム系の熱可塑性ポリマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素／メラミン樹脂等が挙げられている。これらの内、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエステル等のポリマーが通常好ましく使用される。

【0008】しかしながら、本発明者の検討によると、ポリビニルアルコール等の水溶性のポリマーを用いた光熱変換層は一般に耐湿性が劣り、高温高湿下で長期間保存した場合には色素の凝集が起こる場合があった。また上記のような現象が比較的起こりにくいポリビニルブチラール、ポリエステル樹脂等を用いた光熱変換層では、光熱変換層の表面に塗布される感熱剥離層塗布液、あるいは画像形成層塗布液に含まれる溶剤により光熱変換層が浸され、光熱変換層に含まれる光熱変換物質がこれらの層に移行し、その結果、光熱変換層の性能（例えば、感度）が低下したり、カブリが発生する場合があった。またこれらのポリマーは耐熱性も十分ではなく、従ってレーザ記録時には、熱分解や熱融着を起こしやすく、これにより光熱変換層の一部が画像形成層と共に転写され、良好な画像が得られなかったり、転写操作が阻害される場合もあった。そこで、これらの弊害を防止するた

めに、ポリイミド樹脂等の耐熱性のポリマーを用いることも考えられるが、従来知られている光熱変換物質とこれらのポリマーを含有した光熱変換層を用いた場合、カブリ防止効果はみられるものの、より改良が望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高エネルギー印字部でもカブリがなく、かつ、高感度な転写画像を与える熱転写シートを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光熱変換層に適した光熱変換物質を求めて研究を進めた。それによると、ポリイミド樹脂と高い光熱変換能を有する光熱変換物質とを組み合わせた光熱変換層は、前述のような光熱変換物質の移行による光熱変換層の性能低下やカブリの発生がなく、かつ、高感度な転写画像を形成できることを見出した。

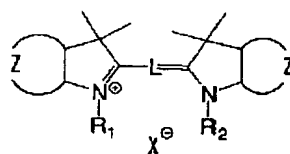
【0011】即ち、本発明は、

< 1 > 支持体上に、光熱変換物質とポリイミド樹脂を含む光熱変換層、及び顔料と軟化点が 40 ~ 150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体をそれぞれ 30 ~ 70 重量% 含み、厚さが 0.2 ~ 1.5 ミクロンの範囲にある画像形成層をこの順に設けた熱転写シートにおいて、光熱変換物質が下記一般式 (I) で表されるインドレニン系化合物であることを特徴とする熱転写シートである。

【0012】

【化 3】

一般式 (I)



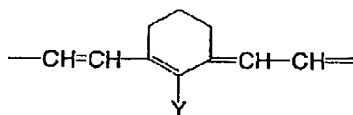
【0013】（式中、Zは、ベンゼン環、ナフタレン環又は複素芳香族環を形成するための原子団を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、また、これらの少なくとも一つの基がLと連結して環を形成してもよい。Lは、3価の連結基を表し、X<sup>-</sup>は、陰イオンを表す。）

< 2 > 前記一般式 (I) 中の3価の連結基であるLが、下記一般式 (L-1) 又は (L-2) で表されるインドレニン系化合物である前記< 1 >に記載の熱転写シートである。

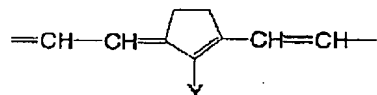
【0014】

【化 4】

5  
一般式 (L-1)



一般式 (L-2)



【0015】(式中、Yは、水素原子又は1価の基を表す。)

<3> 前記光熱変換層と前記画像形成層との間に感熱剥離層を設けた前記<1>又は<2>に記載の熱転写シートである。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の熱転写シートを構成する材料について説明する。本発明の熱転写シートは、支持体上に、光熱変換層及び画像形成層を有し、更に必要に応じて、感熱剥離層等のその他の層を有してなる。

【支持体】熱転写シートの支持体の材料には特に限定はなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。支持体材料の好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等の合成樹脂材料を挙げることができる。中でも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。なお、本発明の熱転写シートをレーザー記録を利用したカラーブープの作製に用いる場合には、熱転写シートの支持体はレーザー光を透過させる透明な合成樹脂材料から形成することが好ましい。

【0017】熱転写シートの支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理及び／又は一層又は二層以上の下塗層の付設を行なうことが好ましい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理等を挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。そのような下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ゼラチン等を挙げることができる。下塗層全体の厚さは通常0.01~2μmである。また、熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層等の各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行なうこともできる。

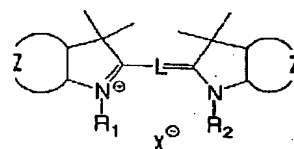
【0018】〔光熱変換層〕前記光熱変換層は、光熱変換物質及びポリイミド樹脂を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

(光熱変換物質) 前記光熱変換層に含有される光熱変換物質について説明する。本発明に用いられる光熱変換物質は、高い光熱変換能を有することを特徴としている。このような光熱変換物質とは、具体的には、下記一般式(I)で表されるインドレニン系化合物である。

#### 【0019】

10 【化5】

一般式 (I)



【0020】前記式中、Zによって完成される環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環、ピラジン環、キノキサリン環等を挙げることができる。また、Z上には、さらに他の置換基R<sup>3</sup>を結合させてもよい。このような置換基R<sup>3</sup>としては、例えば、アルキル基、アリール基、複素環残基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、アルキルスルホン基、アリールスルホン基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基等の種々の置換基を挙げることができる。そして、Z上に結合される上記置換基の数(p)は、通常、0又は1~4程度が好ましい。尚、pが2以上であるとき、複数のR<sup>3</sup>は互いに同じのものであっても異なるものであってもよい。

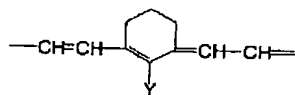
【0021】R<sup>3</sup>で表される置換基の中でも、ハロゲン原子(例えば、F、Cl等)、シアノ基、置換若しくは非置換の炭素原子数1~20のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基等)、炭素原子数6~20の置換若しくは非置換のフェノキシ基(例えば、フェノキシ基、3, 5-ジクロロフェノキシ基、2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ基等)、置換若しくは非置換の炭素原子数1~20のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソブチル基、tert-ペンチル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等)、炭素原子数6~20の置換若しくは非置換のフェニル基(例えば、フェニル基、4-メチルフェニ

ル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基等) 等が好ましい。

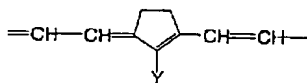
【0022】 $R^1$  及び $R^2$  は、炭素原子数1~20のアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、これらは互いに同一でも異なってもよい。 $R^1$  及び $R^2$  は、それぞれ更に置換基を有していてもよい。これらの基中の置換基の中でも、シーハンシュ(C. Hansch)等によって提唱されている疎水性パラメーターである $\pi$ が-1. 0~1.5の範囲である置換基が好ましい。なお、疎水性パラメーター $\pi$ は下記の文献に従って算出

することができる。  
(1) シーハンシュ、ジャーナル オブ メディカル ケミストリー (C. Hansch, J. Med. Chem. ), 第16巻、1207頁(1973年)、(2) シーハンシュ (C. Hansch)、同誌、第20巻、304頁(1977年)  $R^1$  及び $R^2$  は、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換の炭素原子数1~8の低級アルキル基、又は、置換若しくは非置換の炭素原子数2~8の低級アルケニル基が好ましく、これらの置換基は、上記疎水性パラメーター $\pi$ が-1. 0~1.5の範囲であることが好

(L-1)



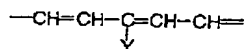
(L-2)



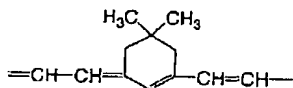
(L-3)



(L-4)



(L-5)



【0026】式(L-1)~(L-9)中のYは、水素原子又は1価の基を表す。このような1価の基としては、メチル基等の低級アルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基及びベンジル基等のアラルキル基、メトキシ基等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ

\*ましい。

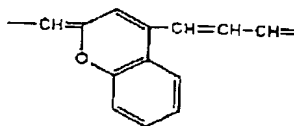
【0023】 $R^1$  及び $R^2$  が有する置換基としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br及びI等)、置換若しくは非置換のフェニル基(例えば、フェニル基、m-クロロフェニル基及びp-メチルフェニル基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基及びブチルチオ基等)、置換若しくは非置換のフェニルチオ基(例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基及びm-メチルフェニルチオ基等)、アルコキシ基(例えば、エトキシ基及びブトキシ基等)等が好ましい。 $R^1$  及び $R^2$ は、特に炭素原子数2~8の非置換のアルキル基又は炭素原子数2~8の非置換のアルケニル基が好ましい。

【0024】Lは、3価の連結基を表し、3価の置換若しくは非置換のメチン基、又は3、5若しくは7個の置換若しくは非置換のメチン基が共役二重結合により連結されて生じる共役系の連結基であることが好ましいが、下記(L-1)~(L-9)で表される基が好ましい。

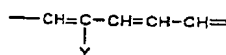
【0025】

【化6】

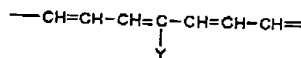
(L-6)



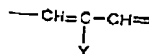
(L-7)



(L-8)



(L-9)

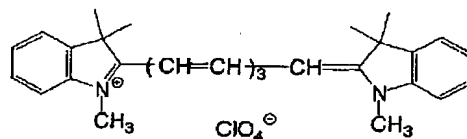


基、イミダゾリジノ基及びエトキシカルボニルピペラジノ基等のジ置換アミノ基、アセトキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、メチルチオ基等のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基及びF、Cl、Br等のハロゲン原子等が好ましい。一般式(I)中のLで表される連結基の中でも、(L-1)及び(L-2)で表される基が最

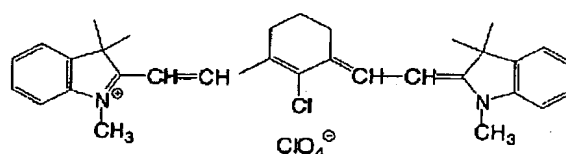
も好ましい。

【0027】一般式(I)中の $X^-$ は、陽イオン部分の電荷を中和するのに必要な数の陰電荷を供給するものであって、1価若しくは2価の陰イオンを表す。上記 $X^-$ としては、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 等のハロゲンイオン、 $SO_3^{2-}$ 、 $HSO_3^-$ 、 $CH_3OSO_3^-$ 等のアルキル硫酸イオン、パラトルエンスルホン酸イオン、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、オクタンスルホン酸イオン、p-クロロ安息香酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、シュウ酸イオン、コハク酸イオン等のカルボン酸イオン、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $IO_4^-$ 、タングステン酸イオン、タングストリン酸イオン等のヘテロポリ酸イオン、 $H_2PO_4^-$ 、 $N$   
 $O_3^-$ 、ピクリン酸イオン等のフェノレートイオン等が\*

(1-1)



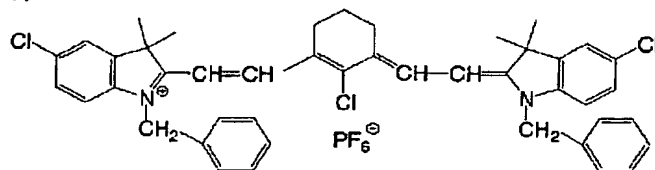
(1-2)



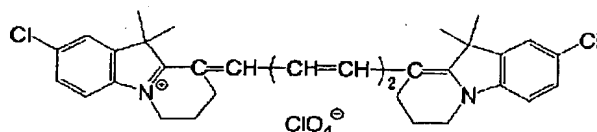
(1-3)



(1-4)



(1-5)



【0030】

【化8】

\*好ましい。これらの中でも $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 等のハロゲンイオン、 $CH_3OSO_3^-$ 、 $C_2H_5OSO_3^-$ 、パラトルエンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、ブタンスルホン酸イオン、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等のパーフルオロスルホン酸イオン、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 等がより好ましく、これら中でも、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 等が特に好ましい。

【0028】一般式(I)で表されるインドレニン系化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

【化7】

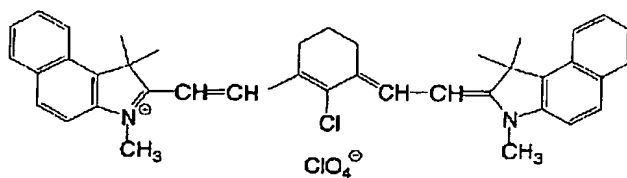
(7)

特開平 1 1 - 3 3 4 2 3 0

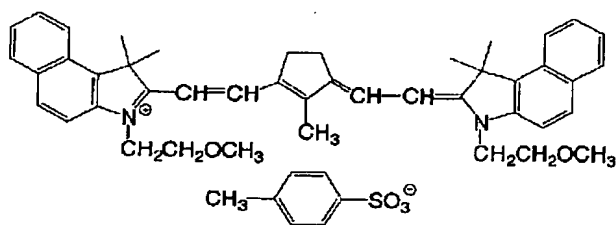
11

12

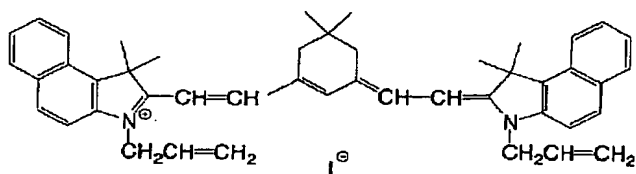
(1-6)



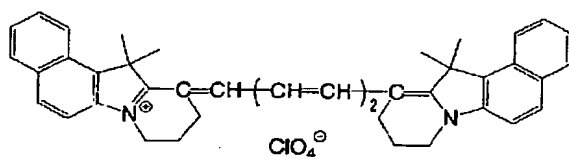
(1-7)



(1-8)



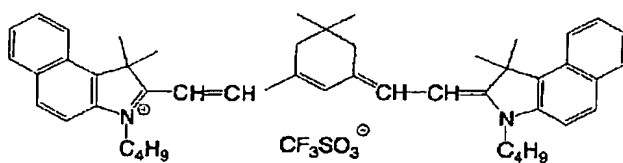
(1-9)



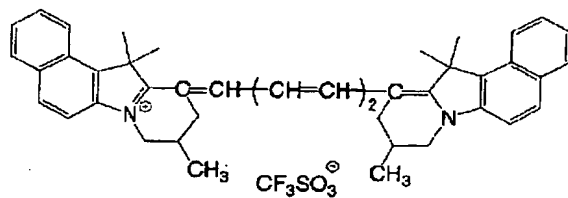
【0031】

\* \* 【化9】

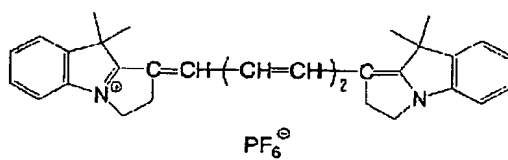
(1-10)



(1-11)



(1-12)



【0032】前記一般式(I)で表される架橋インドレニン系化合物は、通常、カルボシアニン色素を合成する場合と同様にして、容易に合成することができる。即ち、ヘテロ環エナミンを、 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ 等のアセタール類或いは $\text{PhN}-\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})-\text{NHPH}$ で表される化合物等と反応させることによって容易に合成することができる。ここでPhはフェニル基を表す。また、これらの化合物の合成方法については、例えば、特開平5-116450号公報の記載等を参照することができる。

【0033】本発明においては、前記一般式(I)で表されるインドレニン系化合物が、光熱変換物質の主成分として含有されるが、本発明における効果を損ねない範囲で、更に従来公知の光熱変換物質を含有してもよい。従来公知の光熱変換物質とは、一般的にはレーザ光を吸収することのできる色素(顔料等)であり、このような色素(顔料等)の例としては、カーボンブラックのような黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザ記録のレーザ吸収材料として使用される有機染料(本発明に係るインドレニン染料以外のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料)、及びジチオールニッ

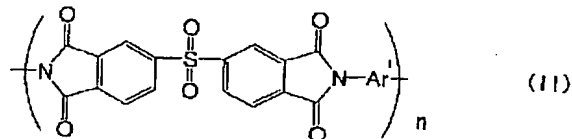
10

ケル錯体等の有機金属化合物色素が挙げられる。

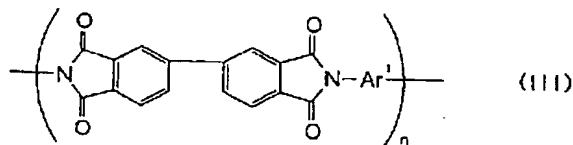
【0034】(ポリイミド樹脂)光熱変換層に用いられるポリイミド樹脂は、溶媒に可溶性のポリイミド樹脂が好ましく、例えば、以下のものが挙げられる。

【0035】

【化10】



(II)



(III)

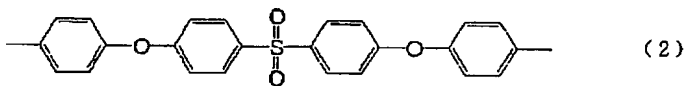
【0036】式(II)及び(III)中、 $\text{Ar}^1$ は、式(1)～(3)で表される芳香族基を示し、 $n$ は、10～100の整数を示す。

【0037】

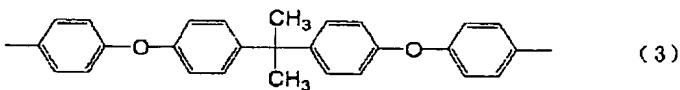
【化11】



(1)



(2)

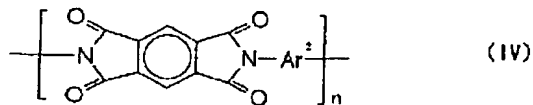


(3)

【化13】

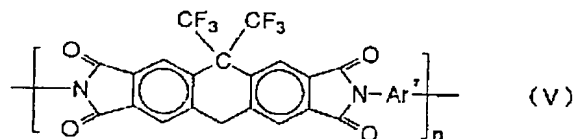
【0038】

【化12】



(IV)

40



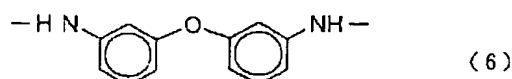
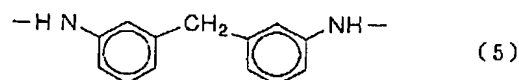
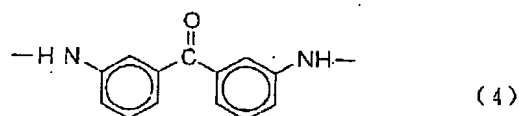
(V)

【0039】式(IV)及び(V)中、 $\text{Ar}^2$ は、式(4)～(7)で表される芳香族基を示し、 $n$ は、10～100の整数を示す。

【0040】

50





【0041】本発明において、溶媒に可溶性であることを判断する目安としては、25℃において、ポリイミド樹脂が、N-メチルピロリドン100重量部に対して、10重量部以上溶けることを基準としており、本発明に好ましく用いられる。ポリイミド樹脂が、N-メチルピロリドン100重量部に対して、100重量部以上溶けることがより好ましい。本発明においては、上記の溶媒に可溶性のポリイミド樹脂が好ましく用いられるが、従来公知の他のポリイミド樹脂を用いることもできる。また、ポリイミド樹脂のガラス転移温度は200℃以上400℃以下であることが好ましい。更に、TDA法で測定されるポリイミド樹脂の5%重量減少温度は450℃以上であることが好ましい。

【0042】(光熱変換層の形成) 光熱変換層は、光熱変換物質とポリイミド樹脂とを溶解した塗布液を調製し、これを前記支持体上に塗布し、乾燥することにより設けることができる。ポリイミド樹脂を溶解するための有機溶媒としては、例えば、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ジメチルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホオキサイド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。

【0043】以上のように形成される光熱変換層は、光熱変換物質(色素)とポリイミド樹脂の固形分重量比が1:20~2:1(光熱変換物質:ポリイミド樹脂)の範囲にあることが好ましく、特に1:10~2:1の範囲にあることが好ましい。ポリイミド樹脂の量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像シートに転写される際に、光熱変換層と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またポリイミド樹脂が多すぎると、一定の光吸収率を達成するために光

熱変換層の層厚が大きくなって、感度低下を招きやすい。光熱変換層の層厚は、0.03~0.8μmであることが好ましく、0.05~0.3μmであることがより好ましい。また光熱変換層は、700~2000nmの波長域に0.1~1.3の範囲(更に好ましくは、0.2~1.1の範囲)の吸光度(光学密度)の極大を有することが好ましい。

【0044】光熱変換層に含有されるポリイミド樹脂は、耐熱性(例えば、熱変形温度や熱分解温度)に優れているため、バインダーに要求される条件(光熱変換層の上に設けられる層に使用される材料の耐熱性よりも高いこと)を達成することができる。また、本発明では、バインダーとしてポリイミド樹脂を用いるため、樹脂の特性に起因する塗布液の粘度安定性、長期保存性、耐湿性が向上するという利点もある。

【0045】[感熱剥離層] 本発明の熱転写シートの光熱変換層の上には、光熱変換層で発生した熱的作用により気体を発生するか、付着水を放出し、これにより光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を設けることができる。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物(ポリマーまたは低分子化合物)、水分等の易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物(ポリマーまたは低分子化合物)等を用いることができる。これらは併用してもよい。

【0046】熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているエチルセルロース等のセルロースエステル、水分等の揮発性化合物が吸着されているゼラチン等の天然高分子化合物等を挙げることができる。熱により分解若しくは変質して気体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。なお、上記のような、熱による感熱材料の分解や変質等は280℃以下で発生することが好ましく、特に230℃以下で発生することが好ましい。

【0047】感熱剥離層の感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組合せることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーを用いることもできるが、そのような性質を持たない通常のポリマーバインダーを使用することもできる。感熱性の低分子化合物とバインダーとを併用する場合には、前者と後者の重量比は0.02:1~3:1であることが好ましく、0.05:1~2:1であることがさらに好まし

い。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に0.03~1 $\mu$ mであり、0.05~0.5 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。

【0048】支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写シートの場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質し、気体を発生する。そして、この分解あるいは気体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に目視的な混色が現われないように、感熱剥離層はほとんど着色していないこと、即ち、可視光に対して高い透過性を示すことが望ましい。具体的には、感熱剥離層の光吸収率が、可視光に対し、50%以下、好ましくは10%以下である。なお、本発明の熱転写シートには、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、前記の感熱材料を光熱変換層塗布液に添加して光熱変換層を形成し、光熱変換層と感熱剥離層とを兼ねるような構成とすることもできる。

【0049】〔画像形成層〕本発明の熱転写シートでは、光熱変換層、又は所望によりその上に設けられた感熱剥離層の上に画像形成層が設けられる。画像形成層は、顔料及び非晶質有機高分子重合体を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

【0050】(顔料) 顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる。本発明の熱転写シートを印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックと一致するか、あるいは色調に近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。また、色相別に代表的な顔料を分けて記載すれば以下になる。

#### 【0051】1) 黄色顔料

ハンザイエローG、ハンザイエロー5G、ハンザイエロー10G、ハンザイエローA、ピグメントイエローL、パーマネントイエローNCG、パーマネントイエローFGL、パーマネントイエローHR。

#### 2) 赤色顔料

パーマネントレッド4R、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドFRL、レーキレッドC、レーキ

ッドD、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、アリザリンレーキ、ローダミンレーキB。

#### 3) 青色顔料

フタロシアニンブルー、ビクトリアブルーレーキ、ファストスカイブルー。

#### 4) 黒色顔料

カーボンブラック。

【0052】(非晶質有機高分子重合体) 本発明の熱転写シートの画像形成層に含まれる、軟化点が40℃~150℃の非晶質有機高分子重合体としては、例えばブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。本発明では、画像形成層は顔料を30~70重量%、好ましくは40~60重量%、非晶質有機高分子重合体を70~30重量%、好ましくは60~40重量%含む。

【0053】(その他の成分) 本発明の熱転写シートを用いて、同一の受像シート上に多数の画像層(画像が形成された画像形成層)を繰返し重ね合わせて多色画像を作製する場合には、画像間の密着性を高めるために画像形成層は可塑剤を含むことが好ましい。そのような可塑剤の例としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ $n$ -オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチルラウリル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)等のリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステル等のポリオールポリエステル類、エポキシ脂肪酸エステル等のエポキシ化合物が挙げられる。また、上記のような一般的な可塑剤以外にも、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリトリットリアクリレート、ペ

ンタエリトリットテトラアクリレート、ジペンタエリトリットーポリアクリレートのようなアクリル酸エステル類も、用いられるバインダーの種類によっては好適に併用される。なお、可塑剤は二以上組合せて用いてもよい。

【0054】また、可塑剤は一般的に、画像形成層において、顔料と非晶質有機高分子重合体の総量と可塑剤との重量比が、100:1~100:3、好ましくは100:1.5~100:2の範囲となるように用いられる。画像形成層には、上記の、分に加えて、更に必要

に応じて、界面活性剤、増粘度剤等が添加される。画像形成層の層厚(乾燥層厚)は0.2~1.5 $\mu$ m、好ましくは0.3~1.0 $\mu$ mである。

【0055】[受像シート] 傷つき防止のために、画像形成層の表面には通常受像シートや保護用のカバーフィルム(例、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリエチレンシート等)が積層される。受像シートは、通常、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、紙等のような通常のシート状の基材に二以上の受像層が付設されたものである。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレン-アクリロニトリルシート等を挙げることができる。また、紙としては印刷紙、コート紙等を用いることができる。受像シートの基材の厚さは通常10~400 $\mu$ mであり、25~200 $\mu$ mであることが好ましい。基材の表面は、受像層との密着性あるいは熱転写シートの画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されてい

てもよい。

【0056】受像シートの表面に画像形成層を転写、固定することを補助するために、基材の表面には前述のように受像層を一層若しくは二層以上付設することが好ましい。受像層は、有機重合体バインダーを主体として形成される層である。バインダーは熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のようなビニル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、ポリエステル、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエン-スチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。受像層のバインダーは、画像形成層との間の適度な接着力を得るために、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が90℃より低いポリマーであることが好ましい。また、受像層のガラス転移温度を調節するために受像層に可塑剤を添加することが好ま

しい。

【0057】受像シートに一旦画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷紙等に転写する場合には、受像層の少なくとも一層、特に最上層を光硬化性材料から形成することが望ましい。そのような光硬化性材料の組成としては、例えば、a) 付加重合によって光重合体を形成しうる多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b) 有機重合体バインダー、c) 光重合開始剤、及び必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤、からなる組合せを挙げることができる。上記の多官能ビニル化合物とビニリデン化合物の例としては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸若しくはメタクリル酸のエステル(例えば、エチレングリコールジアクリレート、グリセリントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリトリットジメタクリレート、ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、ペンタエリトリットジアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ジペンタエリトリットーポリアクリレート、1,3-プロパンジオール-ジアクリレート、1,5-ペンタンジオール-ジメタクリレート、200~400の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスメタクリレート)、不飽和アミド、特にそのアルキレン鎖が炭素原子によって開かれていてもよい $\alpha$ ,  $\omega$ -ジアミンを有するアクリル酸及びメタクリル酸の不飽和アミド、及びエチレンビスメタクリルアミドを挙げることができる。また、多価アルコールと多価の有機酸のエステルと、アクリル酸又はメタクリル酸との縮合によるポリエステルアクリレートを使用することもできる。

【0058】有機重合体バインダーとしては、前記の受像層形成用の熱可塑性樹脂バインダーが好適に用いられる。前記の光重合性モノマーと上記の有機重合体バインダーとは、一般には重量比で0.1:1.0~2.0:1.0の範囲で用いられる。光重合開始剤としては、近紫外部に吸収を有し、可視部に吸収を持たない(あるいは可視部の吸収が少ない)ものが用いられる。そのような光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン[4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェノントラキノンのような芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェネチルエーテルのようなベンゾインエーテル類、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン類、ならびに2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジ

フェニルイミダゾール二量体、2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4, 5-( $m$ -メトキシフェニル)イミダゾール二量体を挙げることができる。光重合開始剤は、前記の光重合性モノマー 100 重量部に対して一般に 0.1 ~ 20 重量部の範囲の量で用いられる。

【0059】本発明の熱転写シートと受像シートとの積層体は、熱転写シートの画像形成層側と受像シートの受像側（受像層側）とを重ね合わせて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は 130℃以下とすることが好ましく、100℃以下とすることがさらに好ましい。

【0060】〔画像形成方法〕次に、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法を説明する。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法では、熱転写シートの画像形成層の表面に受像シートを積層した画像形成用積層体を用意し、その積層体の表面にレーザ光を画像様に時系列的に照射し、その後受像シートと熱転写シートとを剥離させることにより、画像形成層のレーザ光被照射領域が転写した受像シートを得る。熱転写シートと受像シートの接合は、レーザ光照射操作の直前に行なってもよい。このレーザ光照射操作は、通常、画像形成用積層体の受像シート側を、記録ドラム（内部に真空形成機構を有し、表面に多数の微小の開口部を有する回転ドラム）の表面に真空引きにより密着させ、その状態で外側、すなわち熱転写シート側よりレーザ光を照射させることにより行なわれる。レーザ光の照射はドラムの幅方向に往復するように走査し、その照射操作中はドラムを一定の角速度で回転させる。

【0061】レーザ光としては、アルゴンイオンレーザ光、ヘリウムネオンレーザ光、ヘリウムカドミウムレーザ光等のガスレーザ光、YAGレーザ光等の固体レーザ光、半導体レーザ、色素レーザ光、エキシマレーザ光等の直接的なレーザ光が利用される。あるいは、これらの\*

#### 〔塗布液組成〕

・光熱変換物質（前記一般式（I-3）で表される化合物）	10部
・ポリイミド樹脂（リカコートSN-20、新日本理化（株）製）	200部
・N-メチル-2-ピロリドン	2000部
・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	1部

【0064】2) 支持体表面への光熱変換層の形成  
厚さ 100  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルムの一側の表面上に、上記の塗布液を回転塗布機（ホワイラー）を用いて塗布した後、塗布物を 100℃のオーブン中で 2 時間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層は、波長 700 ~ 1000 nm の範囲では 830 nm 付近に吸収極大があり、その吸光度（光学密度：OD）をマクベス濃度計で測定したと※

#### 〔顔料分散母液組成〕

・ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製、デンカブチラール # 2000-L、ピカット軟化点 57℃）	12.6部
---	-------

\*レーザ光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光等も用いることができる。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法においては、出力パワーや変調のしやすさ等を考慮すると、半導体レーザを用いることが好ましい。また、本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法では、レーザ光は、光熱変換層上でのビーム径が 5 ~ 50  $\mu$ m（特に 6 ~ 30  $\mu$ m）の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は 1 m/秒以上（特に 3 m/秒以上）とすることが好ましい。

【0062】本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法は、黒色マスクの製造、あるいは単色画像の形成に利用することができるが、また多色画像の形成にも有利に利用することができる。本発明の熱転写シートを用いる画像形成方法で、多色画像を形成するためには、例えば互いに異なる色の色剤を含む画像形成層を有する画像形成用積層体を独立に三種（三色）あるいは四種（四色）製造し、それぞれについて、色分解フィルタによる画像に基づくデジタル信号に従うレーザ光照射と、それに続く画像記録転写シートと受像シートの引きはがし操作を行ない、各受像シートに各色の色分解画像を独立に形成し、ついでそれぞれの色分解画像を、別に用意した印刷本紙等の実際の支持体若しくはそれに近似した支持体上に順次積層させる方法が利用できる。

#### 【0063】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。文中で特に断りのない限り「部」は「重量部」を意味する。

#### （実施例 1）

##### 1) 光熱変換層塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して光熱変換層塗布液を調製した。

40※ころ、OD=1.0であった。膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で 0.3  $\mu$ m であった。

##### 【0065】3) イエロー画像形成層塗布液の調製

下記の各成分をペイントシェーカー（東洋精機（株）製）で 2 時間分散処理した後、ガラスビーズを除去し、イエロー顔料分散母液を調製した。

の20重量%溶液

・色材（イエロー顔料（C. I. PY. 14））	24部
・分散助剤（ソルスパースS-20000、ICI（株）製）	0.8部
・n-プロピルアルコール	110部
・ガラスビーズ	100部

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、イエロー画像形成層塗布液を調製した。

〔塗布液組成〕

・上記顔料分散母液	20部
・n-プロピルアルコール	60部
・界面活性剤（メガファックF-176PF、大日本インキ化学工業（株）製）	0.05部

【0066】4）光熱変換層表面へのイエロー画像形成層の形成

前記の光熱変換層の表面に、上記塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布した後、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にイエロー画像形成層（顔料64.2重量%、ポリビニルブチラル33.7重量%）を形成した。得られた画像形成層の吸光度（光学密度：OD）をマクベス濃度計で測定したところ、OD=0.7であった。膜厚は、前記と同様にして※20

※測定したところ、平均で0.4μmであった。以上の工程により、支持体の上に、光熱変換層、及びイエロー画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートを作製した。

【0067】（実施例2）下記の組成の光熱変換層塗布液を使用して光熱変換層を設けた以外は、実施例1と同様にして、支持体の上に、光熱変換層及びイエロー画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作製した。

〔塗布液組成〕

・光熱変換物質（前記一般式（I-8）で表される化合物）	10部
・ポリイミド樹脂（リカコートSN-20、新日本理化（株）製）	200部
・N-メチル-2-ピロリドン	2000部
・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	1部

【0068】（実施例3）下記の組成の光熱変換層塗布液を使用して光熱変換層を設けた以外は、実施例1と同様

★様にして、支持体の上に、光熱変換層及びイエロー画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作製した。

〔塗布液組成〕

・光熱変換物質（前記一般式（I-11）で表される化合物）	10部
・ポリイミド樹脂（リカコートPN-20、新日本理化（株）製）	200部
・N-メチル-2-ピロリドン	2000部
・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	1部

【0069】（比較例1）下記の組成の光熱変換層塗布液を使用して光熱変換層を設けた以外は、実施例1と同様

☆様にして、支持体の上に、光熱変換層及びイエロー画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作製した。

〔塗布液組成〕

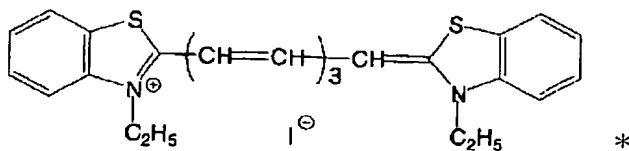
・光熱変換物質（赤外線吸収色素 NK-126（下記式）、日本感光色素（株）製）	10部
・ポリアミド樹脂（ポリアミド酸PAA-A、三井東圧化学（株）製）	160部
・メチルエチルケトン	1000部
・1-メトキシ-2-プロパノール	1000部
・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	1部

なお、上記ポリアミド酸PAA-A（芳香族系のテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応により得られたもの）は、N、N-ジメチルアセトアミドの25重量%溶液である。

【化14】

【0070】

NK-126



## 〔塗布液組成〕

- ・光熱変換物質（前記一般式（I-3）で表される化合物） 10部
- ・ポリアミド樹脂（ポリアミド酸PAA-A、  
三井東圧化学（株）製） 160部
- ・メチルエチルケトン 1000部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 1000部
- ・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学  
工業（株）製） 1部

【0072】（比較例3）下記の組成の光熱変換層塗布液を使用して光熱変換層を設けた以外は、実施例1と同様にして、支持体の上に、光熱変換層及びイエロー画像形成層がこの順に積層された熱転写シートを作製した。

## 〔塗布液組成〕

- ・光熱変換物質（赤外線吸収色素 NK-126、  
日本感光色素（株）製） 10部
- ・ポリイミド樹脂（リカコートSN-20、新日本理化（株）製） 200部
- ・N-メチル-2-ピロリドン 2000部
- ・界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学  
工業（株）製） 1部

## 【0073】＜受像シートの作製＞

## 1) 第一受像層塗布液の調製

★下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して第一

★ 受像層塗布液を調製した。

## 〔塗布液組成〕

- ・ポリ塩化ビニル（ゼオン25、日本ゼオン（株）製） 9部
- ・界面活性剤（メガファックF-177P、大日本インキ  
化学工業（株）製） 0.1部
- ・メチルエチルケトン 130部
- ・トルエン 35部
- ・シクロヘキサノン 20部
- ・ジメチルホルムアミド 20部

## 【0074】2) 支持体表面への第一受像層の形成

支持体（厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム）の一方の表面上に上記の塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に第一受像層（厚さ1μm）☆

☆を形成した。

## 【0075】3) 第二受像層塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して第二受像層塗布液を調製した。

## 〔塗布液組成〕

- ・メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸  
共重合体（ダイアナールBR-77、三菱レーヨン（株）製） 17部
- ・アルキルアクリレート／アルキルメタクリレート共重合体  
（ダイアナールBR-64、三菱レーヨン（株）製） 17部
- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート 22部  
（A-TMMT、新中村化学（株）製）
- ・界面活性剤（メガファックF-177P、大日本インキ  
化学工業（株）製） 0.4部
- ・メチルエチルケトン 100部
- ・ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.05部

## ・2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン

## 1. 5部

【0076】4) 第一受像層表面への第二受像層形成  
支持体上の第一受像層の表面上に上記の塗布液をホワイ  
ラーを用いて塗布した後、塗布物を100℃のオーブ  
ン中で2分間乾燥して、該第一受像層上に第二受像層（厚  
さ26 $\mu$ m）を形成した。以上の工程により、支持体の  
上に、二層の受像層が積層された受像シートを作製し  
た。

【0077】＜積層体の作製＞受像シートの第二受像層  
と熱転写シートの画像形成層とを重ね合わせて、積層体 10  
を作製した。

## 【0078】＜評価＞

## 1) 感度測定

真空吸着用のサクシオン穴が設けられた回転ドラムに、  
受像シート面側がドラム表面に接するようにして積層体  
を巻き付け、ドラム内部を真空にすることによって、積  
層体をドラム表面に固定した。上記のドラムを回転さ  
せ、ドラム上の積層体の表面に外側から波長830nm  
の半導体レーザー光を、光熱変換層の表面で径が7 $\mu$ mの  
スポットとなるように集光し、回転ドラムの回転方向 20  
（主走査方向）に対して直角方向に移動させながら（副  
走査）、積層体へのレーザー画像（画線）記録を行った。  
レーザー照射条件は次の通りである。

レーザーパワー：110mW

\*主走査速度：4m/秒

副走査ピッチ（1回転当たりの副走査量）：20 $\mu$ m

【0079】上記のレーザー画像記録を行った積層体をド  
ラムから取り外し、受像シートと熱転写シートとを手で  
引きはがしたところ、画像（画線）形成層のレーザー照射  
部のみが転写シートから受像シートに転写されているの  
が確認された。光学顕微鏡により転写画像を観察したと  
ころ、レーザー照射部が線状に記録されていた。この記録  
線幅を測定し、以下の式から感度を求めた。結果を表1  
に示す。

感度＝（レーザーパワーP）／（線幅d×線速v）

## 【0080】2) カブリ評価

副走査ピッチを10 $\mu$ mに変更してビームラインが重な  
るようにした他は、上記と同様にしてベタ画像を記録  
し、転写画像のイエローの濁り具合を以下の基準で目視  
にて判断した。結果を表1に示す。

◎ カブリなし

○ 良

△ めだたないが濁りある

× オレンジ色の濁りがある

×× グリーン色の濁りがある

## 【0081】

\* 【表1】

	バインダーの種類	光熱変換物質	感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	カブリ評価
実施例1	リカコートSN-20 新日本理化(株)製	一般式 (I-3)	210	◎
実施例2	リカコートSN-20 新日本理化(株)製	一般式 (I-8)	190	◎
実施例3	リカコートPN-20 新日本理化(株)製	一般式 (I-11)	250	○
比較例1	ポリアミド酸PAA-A 三井東圧化学(株)製	NK-126 日本感光色素製	470	××
比較例2	ポリアミド酸PAA-A 三井東圧化学(株)製	一般式 (I-3)	460	××
比較例3	リカコートSN-20 新日本理化(株)製	NK-126 日本感光色素製	410	×

【0082】表1に記載された実施例1～3の結果か  
ら、ポリイミド樹脂、及び光熱変換物質として高い光熱 40  
変換能を有する一般式(I)で表されるインドレニン系化  
合物を使用して光熱変換層を形成した場合には、高性能  
の光熱変換層を形成することができる。光熱変換層の分  
解、若しくは光熱変換物質の昇華、分解による画像形成  
層中への移行が生じることなく、これによる感度の低下  
やカブリのない良好な転写画像が得られた。これに対

し、比較例1～3では、ポリイミド樹脂及び一般式(I)  
で表されるインドレニン系化合物のいずれか一方、又は  
両方を使用していないため、感度及びカブリ評価のいず  
れも、良い結果は得られなかった。

## 【0083】

【発明の効果】本発明によれば、高エネルギー印字部で  
もカブリがなく、かつ、高感度な転写画像を与えること  
ができる熱転写シートを提供することができる。